

Document 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-181308
(43)Date of publication of application : 07.08.1991

(51)Int.Cl. B01D 39/14
B01J 47/12
C02F 1/42
G21F 9/06
G21F 9/12

(21)Application number : 01-320239 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
(22)Date of filing : 08.12.1989 (72)Inventor : YAMADA TAKU
KURIMOTO MAKOTO
OCHI HIROSHI
SHIBUYA KIYOSHI

(54) ION EXCHANGE FILTER MEDIUM AND TREATMENT OF WASTE WATER USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To considerably reduce the volume of radioactive waste by using a filter medium having a pore distribution in which pores of $\leq 10\mu\text{m}$ diameter account for a specified percentage and the total pore volume within a specified range.

CONSTITUTION: An ion exchange filter medium is composed of synthetic fibers having ion exchange groups such as sulfonic acid, iminodiacetic acid or quat. ammonium salt groups and synthetic fibers having no ion exchange group. The pore distribution of the filter medium is regulated so that pores of $\leq 10\mu$ diameter exceed 50% of all the pores and the total pore volume is regulated to 1-5cc/g. When radioactive waste water is treated with this ion exchange filter medium, the adsorption of dissolved radioactive ions and the separation of radioactive suspended solids are simultaneously performed.

⑯日本国特許庁(JP) ⑮特許出願公開
 ⑰公開特許公報(A) 平3-181308

⑯Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	⑮公開 平成3年(1991)8月7日
B 01 D 39/14	B	6703-4D	
B 01 J 47/12	H	8017-4G	
C 02 F 1/42	A	6816-4D	
G 21 F 9/06	5 2 1 M	6923-2G	
9/12	5 1 2 J	6923-2G	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

④発明の名称 イオン交換滤材およびそれを用いた排水の処理方法

②特 願 平1-320239
 ②出 願 平1(1989)12月8日

③発明者 山田 順	東京都中央区日本橋2丁目7番9号 住友化学工業株式会社内
③発明者 栗本 誠	愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
③発明者 越智 弘	愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
③発明者 渋谷 淳司	東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内
④出願人 住友化学工業株式会社	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
④出願人 三菱製紙株式会社	東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
④代理人 弁理士 諸石 光潔	外1名

明細書

1. 発明の名称

イオン交換滤材およびそれを用いた排水の処理方法

2. 特許請求の範囲

1. イオン交換基を有する合成樹脂とイオン交換基を有しない合成樹脂を組合せてなる滤材に於いて、該滤材中の細孔径のうち10μ以下の占める割合が50%を超える細孔分布であり、且つ累計細孔容積が1~5cc/gの範囲であることを特徴とするイオン交換滤材。

2. 放射性排水中の放射性溶存イオンの吸着と放射性懸濁物質の滤過を請求項1記載のイオン交換滤材を用いて同時にを行うことを特徴とする放射性排水の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は水処理用の滤材に関する。特に放射性排水の処理に適する滤材に関する。

(従来の技術)

放射性元素を取扱う設備では、常に放射性廃棄物の環境放出量を基準値以下に規制する必要があり、気体、液体、固体のいかんを問わず放射性廃棄物の処理に種々の工夫、改良がなされている。

就中、放射性イオンや放射性懸濁物質（以下、放射性物質と総称する）を含有する放射性排水、特に原子力発電所で発生する大量の放射性排水の処理は、従来の方法ではその分離取出された放射性廃棄物の量が多く、減容化の技術を含めて最重要課題の一つである。

原子力発電所の放射性排水のうち、例えば機器ドレンはコバルト60、マンガン54等の放射性イオンと共に、ヘマタイトまたはマグネタイトを主成分とする非常に微細な放射性懸濁物質を含んでいる。

これまで機器ドレンの処理法としては、主に粉末イオン交換樹脂をプレコードして滤過した後、滤液を再脱塩する方法が行われてきた。この方法は多量のフィルタースラッジを発生する

ので、電磁過濾器を用いて懸濁物質の大部分を分離した後、限外過濾器により残余の微細な懸濁物質を分離し、次いでその過液をイオン交換樹脂を通して脱塩する方法も試みられている（火力原子力発電3.1 (4) 65～75）。

また、イオン交換基を有する合成繊維とセルロースとからなるイオン交換滤材を用いて過液し、次いで捕集された放射性物質を含むイオン交換滤材を焼却する方法（特開昭61-13195号公報）も知られている。

〈発明が解決しようとする課題〉

しかしながら、イオン交換樹脂を用いる方法においては懸濁物質は電磁過濾器、限外過濾器の逆水洗液からクラッドスラリーとして取出されるにとどまり、さらにイオン交換樹脂は燃焼に際して発熱量が大きいために温度が著しく高くなり、炉を損傷するほか煤の発生及びゆだれ（浴融）を起こして完全燃焼できないために、燃焼処理ができずにドラム缶に詰めてセメント固化等をせざるを得ず、廃棄物の減容化にはお

0%以上を占める細孔分布をもち、累計細孔容積が1～5cc/gの範囲であることを特徴とするイオン交換滤材およびこの滤材を用いる放射性排水の処理方法である。

10μ以下の細孔径の占める割合が50%以下であると、放射性懸濁物質（SS成分）の捕捉率が低下してしまう。又、累計細孔容積が1cc/g以下ではSS成分による滤材の目詰まりが著しく、SS捕捉量が低下して滤材の寿命が短い。又、累計細孔容積が5cc/gを越えると滤材の強度が低下し、その取扱いが困難となる。

放射性排水としては、原子力発電の復水、炉水機器ドレンの他、床ドレン、燃料プール水、作業衣等の洗濯排水が挙げられるが、対象排水はこれらに限られるものではなく、放射性の医療排水、実験排水等も含まれる。

イオン交換基を有する合成繊維（以下、IEFと称する。）は市販されており、例えばポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリスチレン等の合成繊維にスルホン酸基、イミノジ酢酸

のすから限度がある。

また、イオン交換基を有する合成繊維とセルロースとからなるイオン交換滤材を用いて過液する方法は燃焼性及び減容化の点で優れているが、使用中バクテリアの発生がみられ、目詰まりを起こし、長期間の使用には適しない。セルロースは剛性が小さく、長期間使用して差圧が上昇すると共に圧密化し、目詰まりを起こし易くなり、このためにも長期間の使用には適しない。

本発明の目的は放射性排水の処理にあたり、上記のような欠点を排除し、放射性物質を効率よく除去すると共に、放射性物質の捕捉容積が大きい、すなわち滤材の滤通寿命が長く、且つ、放射性廃棄物の大規模な減容化を可能とする滤材を提供するにある。

〈課題を解決するための手段〉

すなわち本発明は、イオン交換基を有する合成繊維とイオン交換基を有しない合成繊維とからなる滤材において、10μ以下の細孔径が5

基、四級アンモニウム塩基等の官能基を化学的に結合させて作られる。

IEFはその繊維径及び繊維長に限りがあり、IEFだけでは滤通性能の良い滤材は得られない。IEFとイオン交換基を有しない合成繊維を混合することにより滤通性能が調整される。イオン交換基を有しない合成繊維としては、所謂テトロン、ナイロンと呼ばれるポリエスチル繊維、ポリアミド繊維やポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリ酢酸ビニル系繊維等の一般に市販されている合成繊維が用いられる。

本発明でいう10μ以下の細孔径が50%以上の細孔分布を持つためには、イオン交換基を有しない合成繊維の繊維径が約5μ以下であり、滤材に約30重量%以上、軽ましくは50%以上含有する必要がある。すなわち纖度が約0.1デニール以下の合成繊維、或いはフィブリル化された合成繊維が用いられる。フィブリル化された合成繊維とは、例えばポリエスチルに該ボリエスチルと非相溶性のアルカリ可溶成分をブ

特開平3-181308 (3)

レンドし、成形後可溶成分を抽出し、叩解により、微細繊維状にフィブリル化する。ケブラー繊維等の高配向性繊維をホモジナイザー処理或いは叩解機等を用いてフィブリル化するなどが挙げられるがこれらに限定されるものでなく、要はその径が約5μ以下のものであればよい。

繊維に強度、剛性を与るために、1~5デニールの合成繊維を約20%以下の含有量で用いることができる。これらの繊維は織物を乾燥、熱処理或いは熱圧処理したときに部分的に溶融して繊維同志を接着することができる、所謂バインダー繊維であることが好ましい。例えば、ポリオレフィン繊維、塩化ビニル系共重合繊維、触点の異なる二種のポリマーからなる芯-サヤ構造繊維或いは対称型のバイメタル繊維などが挙げられる。

本発明の織材は通常の抄紙法などでシート化することにより得られる。更に必要ならば熱処理を行ってもよい。しかし、過度の熱圧処理は累計細孔容積を著しく小さくするために好まし

くない。又、シート状にするだけでなく、brook状に成形してもよい。

実装置においては、使用場所、対象流体、流量、圧力、イオンの種類および濃度、クラッド濃度、クラッド粒径分布等によりイオン交換織材を組合せて用いられる。目的に合わせて、通常イオン交換織材を1~10枚重ね合わせて使用されるが、コンパクトで通過面積が大きく、且つ単位通過面積当たりのクラッド捕捉量を大きくするため、スパイラル状のモジュールに成形して用いることができる。

通常、使用済のイオン交換織材は付着した懸濁と共に滤過器中で減圧通気乾燥後、器外に取出し、必要により粉碎し、単独または他の廃棄物と混合して焼却する。焼却は通常の放射性廃棄物処理用の焼却炉で行うことができ、ゆだれを起こすことなく、比較的低温で円滑且つ安全に進行して灰分を残すだけとなる。

放射性強度が強く、直ちに焼却できない場合には、一定期間遮蔽して保管し、放射能が減少

してから焼却される。焼却により生じた灰は常法の放射性廃棄物処理法によりガラス固化、セメント固化またはそのままドラム缶詰される。

本発明のイオン交換織材の用途は放射性排水の処理に限られるものではなく、通常の水処理、または気体処理に用いることができる。処理液体を特に少なくする必要のある有害物を含む液体の処理に好ましく用いられる。

(発明の効果)

本発明によって、従来最低2段階で行われていた放射性排水中の懸濁物の識別と溶存イオンの捕集とを、一つの装置で同時に長期間行うことができるため、従来法に比べて装置面積を小さくすることができ、且つ捕集した放射性物質をイオン交換織材と共に容易に焼却処理することができ、放射性廃棄物の大軒な減容化が可能である。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定され

ない。

試験方法

(1) 細孔分布及び累計細孔容積は水銀圧入法によって測定した。

(2) 滤過試験は第1表の粒度分布を有するヘマタイトが主成分であるベンガラをFe濃度として1.0ppm及び UO_2 イオン1.0ppbを含む模擬排水を用いて行った。滤過寿命は滤過を開始してから圧力上昇が2kg/cm²に到達するまでの時間として、SS捕捉量は滤過前後の織材の重量差から算出した。

第1表

ベンガラの粒径	重量%
0~2(μm)	8
~4	80
~6	10
~8	1
~10	1

実施例1~3、比較例1~3

PVA系繊維にイミノジ酢酸基を結合させた

イオン交換繊維（関ニチビ製、イオン交換容量2.2 meq/g・fiber)、0.1デニールのポリエスチル繊維、ケブラー繊維をホモジナイザー処理してフィブリル化した微細化繊維（ダイセル化学工業網製、MFC-400)、及びポリオレフィン系複合バインダー繊維（チッソ製、E-chop, 3 d × 5 mm)を第2表に示す割合で水中に混合分散して常法により抄紙、プレスして排水後、シリンドライヤーにて115℃で乾燥して滤材を得た（実施例1、3)。又、実施例1の滤材を115℃の熱板間にさみ加圧して更に緻密化した滤材を得た（実施例2)。

0.1デニールのポリエスチル繊維の一部又は全部を0.5デニールのポリエスチル繊維に代えて同様にして滤材を得た（比較例1～2)。又、強度の熱圧処理を施した滤材を得た（比較例3)。

上記の滤材の細孔分布および累計細孔容積の測定結果を第2表に示す。なお、滤材の坪量はいずれも100 g/m²である。

また上記滤材を用い、滤過面積13.6 cm²、滤過速度1 m/hrで滤過試験を行った結果を第3表に示す。滤過試験時間におけるCoイオンの除去率はいずれも100%であった。

第3表

		滤過開始24時間後のSS除去率(%)	滤過寿命(時間)
実施例	1	98	168
	2	100	144
	3	100	192
比較例	1	30	72
	2	63	76
	3	100	96

実施例4

実施例1及び実施例2において、バインダーアイソラーチャーをポリエスチル系芯一サヤ繊維（ユニチカ製、メルティ4080、2 d × 5 mm)に代えた以外は同様にして滤材を得た。得られた滤材を4-1、4-2とし、特性を第4表に示す。坪量はいずれも100 g/m²である。

配合割合(%)	細孔分布(%)			累計細孔容積(cc/g)	
	10 μ < 30 μ < 300 μ				
	10 μ	30 μ	300 μ		
1EF	0.1d PET	0.5d PET	バインダーアイソラーチャー 繊維	(mm)	
実施例	1	25	60	—	
	2	25	60	—	
	3	30	35	15	
比較例	1	25	—	15	
	2	25	30	20	
	3	25	60	—	

*ケブラーの微細化繊維（ダイセル化学工業網製、MFC-400)

坪量はいずれも100 g/m²である。

この滤材4-1を1枚、4-2を2枚、合計3枚重層して、滤過面積0.35 m²、滤過速度0.2 m/hrで滤過試験を行った結果は下記のようであった。

- ・SSの初期もれ（24時間以内）：なし
- ・滤過寿命：2592時間
- ・SS捕捉量：3029 g/m²
- ・Coイオンの捕捉率：100%

比較例4

比較例1及び2において、バインダーアイソラーチャーをポリエスチル系芯一サヤ繊維（ユニチカ製、メルティ4080、2 d × 5 mm)に代えた以外は同様にして滤材を得た。得られた滤材を4-3、4-4とし、特性を第4表に示す。坪量はいずれも100 g/m²である。

この滤材4-3を1枚、4-4を2枚、合計3枚重層して、滤過面積0.35 m²、滤過速度0.2 m hrで滤過試験を行った結果は下記のようであった。

S S の初期もれ : 200 時間迄あり
 諦過寿命 : 672 時間
 S S 捕捉量 : 76.3 g/m³
 Coイオンの捕捉率 : 100%

実施例 5

実施例 4 と同じ滤材構成（3枚重層）で、滤過面積が 2.40 m² を有するスパイクルモジュールを形成し、これを組み込んだ滤過装置で滤過テストを行った後、滤過後のモジュールを朋来鉄工所製の KB-40 型粉碎機を使い、焼却炉に供給できる大きさに粉碎した。

粉碎したモジュール片を蝶固体焼却バイロットプラント（日本母子㈱）で焼却させた。モジュール片のみの専焼においても、黒煤の発生もなく 700～800 ℃ で穎やかに燃焼した。

排ガス中の HCl, SO_x, NO_x は共に検出限度以下であった。

この時の減容比は 1/12 であり、大幅な減容化が達成された。

第 4 表

滤材		配合割合 (%)				厚さ (mm)	細孔分布 (%)			累計細孔容積 (cc/g)
		IEP	0.1d PET	0.5d PET	パインタ-繊維		10 μ >	~30 μ	30 μ <	
実施例	4-1	25	60	—	15	0.49	53	37	10	3.28
	4-2	25	60	—	15	0.30	73	20	7	1.42
比較例	4-3	25	—	60	15	0.70	8	72	20	3.90
	4-4	25	30	30	15	0.53	35	52	13	3.59